

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-330312

(43)Date of publication of application : 19.12.1995

(51)Int.Cl.

C01B 17/28

(21)Application number : 06-145339

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 03.06.1994

(72)Inventor : KOYAMA YOSHINARI
HAYASHI HIDEO

(54) PRODUCTION OF LITHIUM SULFIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the highly pure lithium sulfide by a simple means by reacting lithium hydroxide with hydrogen sulfide in an aprotic organic solvent to produce the lithium hydrosulfide, and subsequently subjecting the reaction solution to a hydrogen sulfide-removing reaction.

CONSTITUTION: The using ratio (molar ratio: lithium hydroxide/hydrogen sulfide) of lithium hydroxide to hydrogen sulfide is usually 1.80-3.00. The aprotic organic solvent includes an amide compound, a lactam compound, an urea compound, an organic sulfur compound and a cyclic organic phosphorus compound, and is used as a single solvent or as mixed solvents. An especially preferable solvent is N-methyl-2-pyrrolidone. The hydrogen sulfide may be blown at the atmospheric pressure or an elevated pressure. The reaction temperature on the production of the lithium hydrosulfide is preferably 0-150° C. The reaction temperature and the reaction time on the hydrogen sulfide reaction is preferably 150-200° C and 0.3-6hr, respectively. A condenser is preferably disposed on the upper part of the reaction container for the removal of water by-produced on the production of the lithium hydrosulfide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3528866

[Date of registration] 05.03.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-330312

(43) 公開日 平成7年(1995)12月19日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 1 B 17/28

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-145339

(22) 出願日 平成6年(1994)6月3日

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都港区芝五丁目6番1号

(72) 発明者 小山 義成

千葉県市原市姉崎海岸1番1号 出光石油

化学株式会社内

(72) 発明者 林 日出夫

千葉県市原市姉崎海岸1番1号 出光石油

化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 喜平 (外1名)

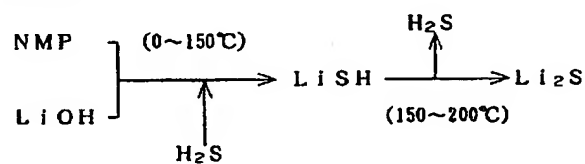
(54) 【発明の名称】 硫化リチウムの製造方法

(57) 【要約】

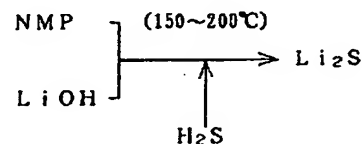
【目的】 簡易な手段によって高純度の硫化リチウムを得ることができる硫化リチウムの製造方法を提供する。

【構成】 非プロトン性有機溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを反応させて水硫化リチウム (LiSH) を生成し、次いでこの反応液を脱硫化水素化して硫化リチウム (Li₂S) を生成する。

第一の発明



第二の発明



【特許請求の範囲】

【請求項1】 非プロトン性有機溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを反応させて水硫化リチウムを生成し、次いでこの反応液を脱硫化水素化して硫化リチウムを生成することを特徴とする硫化リチウムの製造方法。

【請求項2】 前記水硫化リチウムの生成時の反応温度が、0～150℃であり、かつ前記脱硫化水素化時の反応温度が、150～200℃であることを特徴とする請求項1記載の硫化リチウムの製造方法。

【請求項3】 前記水硫化リチウムの生成時に、副生する水を留去することを特徴とする請求項1または2記載の硫化リチウムの製造方法。

【請求項4】 非プロトン性有機溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを反応させ、直接硫化リチウムを生成することを特徴とする硫化リチウムの製造方法。

【請求項5】 前記硫化リチウムの生成時の反応温度が、150～200℃であることを特徴とする請求項4記載の硫化リチウムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は硫化リチウムの製造方法に関する。さらに詳しくは電気、電子分野、高剛性材料分野で好適に用いられるポリアリーレンスルフィドの、合成原料として特に有用な硫化リチウムの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、硫化リチウムは、単体リチウムと硫黄とを融点以上に加熱して反応させて形成し（Troost L. Ann. Chim. Phys., 1875, v.51(3), p.103）、また、硫酸リチウムを加熱しながら炭素、水素、またはアンモニアで還元して形成していた（ケ・ヴェ・サムソフ、エス・ヴェ・ドロズドワ著 硫化物便覧—物性と状態図—）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このような従来の方法における条件は非常に過酷なものであり、従って、そのプロセスは複雑かつ過酷な条件に耐えられるような強固なものでなければならなかった。本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、簡易な手段によって高純度の硫化リチウムを得ることができる硫化リチウムの製造方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明によれば非プロトン性有機溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを反応させて水硫化リチウムを生成し、次いでこの反応液を脱硫化水素化して硫化リチウムを生成することを特徴とする硫化リチウムの製造方法が提供される。

【0005】また、その好ましい態様として、前記水硫化リチウムの生成時の反応温度が、0～150℃であ

り、かつ前記脱硫化水素化時の反応温度が、150～200℃であることを特徴とする硫化リチウムの製造方法が提供される。

【0006】また、前記水硫化リチウムの生成時に、副生する水を留去することを特徴とする硫化リチウムの製造方法が提供される。

【0007】また、非プロトン性有機溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを反応させ、直接硫化リチウムを生成することを特徴とする硫化リチウムの製造方法が提供される。

【0008】さらに、その好ましい態様として、前記硫化リチウムの生成時の反応温度が、150～200℃であることを特徴とする硫化リチウムの製造方法が提供される。

【0009】以下、本発明を下記図1を参照しつつ具体的に説明する。

1. 第一の発明

(1) 水硫化リチウム(LiSH)の生成

本願の第一の発明においては、前述のように、非プロトン性有機溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを反応させて、まず、水硫化リチウム(LiSH)を生成する。

①非プロトン性有機溶媒

本発明に用いられる非プロトン性有機溶媒としては、一般に、非プロトン性の極性有機化合物（たとえば、アミド化合物、ラクタム化合物、尿素化合物、有機イオウ化合物、環式有機リン化合物等）を、単独溶媒として、または、混合溶媒として、好適に使用することができる。

【0010】これらの非プロトン性の極性有機化合物のうち、前記アミド化合物としては、たとえば、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミド、N、N-ジプロピルアセトアミド、N、N-ジメチル安息香酸アミドなどを挙げることができる。

【0011】また、前記ラクタム化合物としては、たとえば、カプロラクタム、N-メチルカプロラクタム、N-エチルカプロラクタム、N-イソプロピルカプロラクタム、N-イソブチルカプロラクタム、N-ノルマルブチルカプロラクタム、N-ノルマルブチルカプロラクタム、N-シクロヘキシルカプロラクタム等のN-アルキルカプロラクタム類、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、N-エチル-2-ピロリドン、N-イソプロピル-2-ピロリドン、N-イソブチル-2-ピロリドン、N-ノルマルブチル-2-ピロリドン、N-ノルマルブチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、N-メチル-3-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-3-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-3,5-トリメチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ビベリドン、N-エチル-2-ビベリドン、N-イソプロピル-2-ビベリドン、N-メチル-6-

メチル-2-ピペリドン、N-メチル-3-エチル-2-ピペリドンなどを挙げることができる。

【0012】また、前記尿素化合物としては、たとえば、テトラメチル尿素、N、N'-ジメチルエチレン尿素、N、N'-ジメチルプロピレン尿素などを挙げることができる。

【0013】さらに、前記有機イオウ化合物としては、たとえば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジフェニルスルホン、1-メチル-1-オキソスルホラン、1-エチル-1-オキソスルホラン、1-フェニル-1-オキソスルホランなどを、また、前記環式有機リン化合物としては、たとえば、1-メチル-1-オキソホスホラン、1-ノルマルプロピル-1-オキソホスホラン、1-フェニル-1-オキソホスホランなどを挙げることができる。

【0014】これら各種の非プロトン性極性有機化合物は、それぞれ一種単独で、または二種以上を混合して、さらには、本発明の目的に支障のない他の溶媒成分と混合して、前記非プロトン性有機溶媒として使用することができる。

【0015】前記各種の非プロトン性有機溶媒の中でも、好ましいのはN-アルキルカプロラクタム及びN-アルキルピロリドンであり、特に好ましいのはN-メチル-2-ピロリドンである。

【0016】②水酸化リチウム

本発明に用いられる水酸化リチウムとしては、特に制限はなく、高純度である限り市販の製品を使用することができる。

【0017】③硫化水素

本発明に用いられる硫化水素としては特に制限はない。

【0018】④使用割合

硫化水素に対する、水酸化リチウムの使用割合（モル比：水酸化リチウム／硫化水素）は、通常1.80～3.00、特に1.95～3.00である。硫化水素に対する水酸化リチウムの使用割合が前記範囲内にあると、反応が一層円滑に進行する。

【0019】⑤水酸化リチウムと硫化水素との反応

本発明においては、反応容器中に前記非プロトン性有機溶媒と水酸化リチウムとを投入し、次に得られた仕込み液に硫化水素を吹き込み反応させる。この場合、非プロトン性有機溶媒中にあらかじめ硫化水素を吹き込み溶解させた非プロトン溶媒溶液に水酸化リチウムを混合して反応させてもよい。

【0020】硫化水素を吹き込む際の圧力は、常圧でも加圧してもよい。吹き込み時間としては、特に制限はなく、通常は10～180分程度とすることが好ましい。吹き込み速度も特に制限はなく、通常は10～1000cc/分程度とすることが好ましい。また、硫化水素の吹き込み方法も特に制限はなく、たとえばN-メチル-2-ピロリドン中に水酸化リチウムを攪拌、たとえば、

500mlガラス製セパラブルプラスコ中で、攪拌翼としてディスクタービン翼を用い、300～700rpmにて攪拌しながら、その中へ気体状の硫化水素をバブリングする等の通常用いられる方法を用いることができる。この場合、水が存在していてもよい。

【0021】この場合の反応温度は、0～150℃が好ましく、120～140℃がさらに好ましい。0℃未満であると反応速度が著しく遅くなるため、合成にかかる時間が長くなりプロセス上不経済となり、150℃を超えると硫化水素が溶液中に溶解込みにくくなり、その結果硫化水素の吹き抜け量が増し、吸収効率が悪くなる。またそれを防止しようと、硫化水素の供給量を絞ってもよいが、そうすると反応時間が長くなりプロセス上不経済である。

【0022】反応時間は、前記硫化水素の使用割合から算出される必要硫化水素量を、供給する硫化水素が吹き抜けない速度で割って得られる値以上とすることが好ましい。それ未満であると水酸化リチウムに対して硫化水素が化学量論的に不足し、得られる硫化リチウムの純度が低下する（原料の水酸化リチウムが硫化リチウム中に混在する）。

【0023】このように硫化水素を投入することにより、系内に固体状で存在していた水酸化リチウムは系内の液体部分に溶解する。

【0024】（2）硫化リチウム（ Li_2S ）の生成
本発明においては、前述のように水酸化リチウムを生成したのち、その反応液中の水酸化リチウム（ $LiSH$ ）を脱硫化水素化し、高純度の硫化リチウム（ Li_2S ）を生成する。

【0025】この脱硫化水素化を行う際の反応温度は、150～200℃が好ましく、170～190℃がさらに好ましい。150℃未満であると反応速度が著しく遅く、脱硫化水素時間が長くなりプロセス上不経済であり、200℃を超えると溶媒の沸点を超える場合があり、合成に圧力容器の使用が必要となり不経済である。

【0026】また、反応時間については、0.3～6時間が好ましく、0.5～2時間がさらに好ましい。0.3時間未満であると反応時間が不足し、製品中に水酸化リチウムが混在し、硫化リチウムの純度の低下をきたし、6時間を超えると反応時間が長くなり、反応槽の大型化につながりプロセス上不経済である。

【0027】なお、水酸化リチウムの生成時に副生する水を留去する目的で、反応容器上部にコンデンサを配置することが好ましい。水が存在すると反応の進行を妨げるとともに得られる硫化リチウムの加水分解反応が起こるからである。

【0028】2. 第二の発明

本願の第二の発明においては、前述のように前記非プロトン性有機溶媒中で前記水酸化リチウム（ Li_2S ）を生成する。従って、この第2の発明においては中間に水

硫化リチウム (LiSH) を生成するという工程を必要とせず、一工程で Li_2S を生成することができる。

【0029】この場合の反応温度は、 $150\sim 200^\circ\text{C}$ が好ましく $170\sim 190^\circ\text{C}$ がさらに好ましい。 150°C 未満であると得られる物質は、水流化リチウムの割合が増し、硫化リチウムの純度が低下する。 200°C を超えると溶媒によっては沸点を超える場合があり、合成に圧力容器の使用が必要となり不経済である。

【0030】また、反応時間は、第一の発明における硫化リチウムの生成の場合と同様で、必要硫化水素量を、供給する硫化水素が吹き抜けられない速度で割って得られる値以上とすることが好ましい。

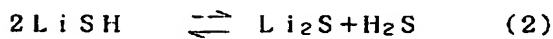
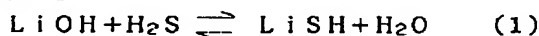
【0031】なお、用いる原料、反応容器等は、第一の発明における場合と同様のものを用いることができる。

【0032】

【作用】本願の第一の発明と第二の発明との主な相違は、第一の発明の脱硫化水素化工程では硫化水素を吹き込んでいない点にある。換言すれば、下記化1に示す化学量論式で表わす工程を二工程で行なうか一工程で行なうかの点にある。

【0033】

【化1】



【0034】本発明によって高純度の硫化リチウムが得られるのは、第一の発明の場合、前記(1)、(2)式とも平衡反応であり、副生成物、 H_2O および H_2S を系外に除去することにより、効率よく反応を進めることができるからである。第二の発明の場合、第一の発明では構成が二工程必要であったが、反応温度を制御すること*

【表1】

反応条件 (脱硫黄反応)	時間 min.	反応溶液温度 $^\circ\text{C}$	分析結果
			S/Li mol ratio
	0	130	0.996
	25	177	0.776
	50	183	0.565
	80	181	0.498
	110	182	0.499
	175	180	0.498

【0037】上記反応後は、硫化リチウムが固体として溶媒中に析出した。冷却後、ガラス製フィルター (G4) に内容物をあけ減圧濾過した。その後、固形物を NMP にて3回洗浄し、さらにアセトンで2回洗浄し、乾燥した後収量を測定した。その結果、仕込みの水酸化リ

*により、上記(2)式の反応を選択的に行なわせ、一工程化が可能となり、効率よく Li_2S を得ることができるからである。

【0035】

【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。

【実施例1】攪拌翼のついた10リットルオートクレーブに N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 3326.4g (33.6モル) 及び水酸化リチウム 287.4g (12モル) を仕込み、300rpm、 130°C に昇温した。昇温後、液中に硫化水素を3リットル/min. の供給速度で2時間吹き込んだ。この反応液の一部をサンプリングし、硫黄及び Li 濃度を定量した。硫黄濃度はヨードメトリー (サンプル液に希塩酸を加えた後、過剰の I_2 溶液を加え、過剰分の I_2 溶液をチオ硫酸ナトリウム標準溶液で逆滴定する) により分析し、また Li 濃度はイオンクロマトグラムにより分析した。その結果、硫黄/Li = 0.996 (モル比) であった。この結果、LiSH が高純度で得られたことがわかる。続いて、この反応液を窒素気流下 (200cc/min.) 昇温し、反応した硫化水素の一部を脱硫化水素化した。昇温するにつれ、上記硫化水素と水酸化リチウムの反応により副生した水が蒸発を始めたが、この水はコンデンサにより凝縮し系外に抜き出した。水を系外に留去するとともに反応液の温度は上昇するが、 180°C に達した時点で昇温を停止し、一定温度に保持した。この間の反応液内の温度と硫黄濃度の関係下記表1に示した。この結果、約50~80分間で、脱硫化水素反応が終了し、 Li_2S が高純度で得られたことがわかる。また、得られた Li_2S は溶媒中 180°C 下で安定に (約3時間) 存在していることも明らかとなった。

【0036】

チウムが全て硫化リチウムに変換するとした場合の92%の収量であった。また得られた白色粉末をX線回折したところ、試薬 (純度: 99.8%以上) の硫化リチウムとその回折ピークが全く一致した。

【0038】【実施例2】実施例1と全く同一の反応装

置を用い、NMP 3336 g (33.7モル) 及び水酸化リチウム 479 g (20モル) 仕込み、300 rpm にて昇温し、内温を $190 \pm 5^\circ\text{C}$ で保持した。そして硫化水素を 1 リットル/min. にて6時間吹き込んだ。この間、副生する水は実施例1と同様にして留去した。反応後は、硫化リチウムが固体として溶媒中に析出した。冷却後、ガラス製フィルター (G4) に内容物をあげ減圧濾過した。その後、固形物をNMPにて3回洗浄し、さらにアセトンで2回洗浄し、乾燥した後収量を測定した。その結果、仕込みの水酸化リチウムが全て硫化リチウムに変換するとした場合の90%の収量であった。また得られた白色粉末をX線回折したところ、前記試薬の硫化リチウムとその回折ピークが全く一致し、さ*

＊らに硫黄/Li = 0.505 (モル比) であった。この結果、硫化リチウムが高純度で得られた。

【0039】

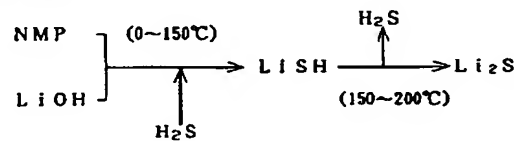
【発明の効果】以上説明したように本発明によって、簡易な手段によって高純度の硫化リチウム (Li_2S) を得ることができる。また、第一の発明においては短時間の反応時間にて効率よく硫化リチウムを得ることができ、第二の発明においては一つの工程のみで効率よく硫化リチウムを得ることができるという効果を併せて発揮する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造工程の流れを模式的に示す工程図である。

【図1】

第一の発明



第二の発明

